SYNTHESE
VON
ARYL-NITROMETHANEN
UND
STILBENDERIVATEN.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
EINER
HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER
EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN
VORGELEGT VON

HENRY WREN
AUS LEICESTER (ENGLAND).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.
C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.
1904.

Von der Fakultät angenommen den 30. Juli 1904.

MEINER MUTTER

GEWIDMET.

Die vorliegende Arbeit wurde im April 1903 in dem Chemischen Institut der Universität Tübingen angefangen und im Juli 1904 beendigt.

Es sei mir hier gestattet meinem hochgeehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus

für das mir stets bewiesene Wohlwollen und lebhafte Interesse bei meinen Untersuchungen ergebenst zu danken.

Sachregister.

	Seite
Einleitung	1
Allgemeiner Teil	4
Experimenteller Teil. Erstes Kapitel:	
Orthoxylylbromid	6
Orthoxylylcyanid	6
Natriumverbindung des Orthotolylisonitroacetonitrils .	7
Orthotolylnitroacetonitril	8
Orthotolylnitromethan	9
Diorthodimethylstilben	11
Zweites Kapitel:	
Metaxylylbromid	12
Metaxylylcyanid	12
Natriumverbindung des Metatolylisonitroacetonitrils .	13
Silbersalz des Metatolylisonitroacetonitrils . . .	14
Metatolylnitroacetonitril	15
Metatolylnitromethan	15
Dimetadimethylstilben	16
Drittes Kapitel:	
Paraxylylbromid	18
Paraxylylcyanid	18
Natrinmparatolylisonitroacetonitril	18
Paratolylnitromethan	19
Diparadimethylstilben	20
Viertes Kapitel:	
α-Naphtylmethylchlorid	21
α-Naphtylmethylcyanid	22

Seite

Natrium-α-naphtylisonitroacetonitril 23
α-Naphtylnitroacetamid 25
α-Naphtylnitromethan 26
α-Dinaphtostilben 27

Fünftes Kapitel:

β-Naphtylmethylchlorid 28
β-Naphtylacetonitril 29
Natrium-β-Naphtylisonitroacetonitril 29
β-Naphtylnitromethan 30
β-Dinaphtostilben 31

Einleitung.

Im Jahre 1902 ist von *Wilhelm Wislicenus* und *Anton Endres*[1]) die Kondensation von Äthylnitrat und Benzylcyanid unter dem Einflusse des Natriumäthylats untersucht worden. Ausserordentlich leicht erhält man hiebei die Natriumverbindung des Phenylnitroacetonitrils :

I. $C_6H_5.CH_2CN + C_2H_5.O.NO_2 + C_2H_5ONa$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5\text{-}C{=}NO.ONa \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CN \end{array} + 2C_2H_5OH.$$

Unter den vielfachen Umwandlungen dieses Produkts erschien am interessantesten die Spaltung beim Kochen mit Natronlauge, bei welcher man in guter Ausbeute Phenylnitromethan erhält, das man aus der alkalischen Lösung mit Säuren ausfällen kann. Die zuerst gebildete krystallisierende Isonitroverbindung verwandelt sich nach *Hantzsch* und *Schultze*[2]) in die ölige Nitroverbindung.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35. 1755. [1902].
[2]) Ber. d. deutsch. chem Ges 29. 200. 2251 [1896].

II. 1. $C_6H_5.C\!=\!NO.ONa$ (mit CN an C) $+ 2NaOH + H_2O$

$$= C_6H_5.CH\!:\!NO.ONa + Na_2CO_3 + NH_3$$

2. $2C_6H_5.CH\!:\!NO.ONa + H_2SO_4$

$$= Na_2SO_4 + 2C_6H_5.CH\!:\!NO.OH$$

$$\downarrow$$

$$2C_6H_5.CH_2.NO_2.$$

In einer späteren Mitteilung haben *W. Wislicenus* und *A. Endres*[1]) gezeigt, dass das Phenylnitromethan durch Erhitzen mit Natronlauge auf höhere Temperatur sich nochmal spaltet. Es entsteht salpetrigsaures Natron und die beiden Benzalreste vereinigen sich zu Stilben.

III. $2C_6H_5.CH\!:\!NO.ONa$

$$= C_6H_5.CH\!:\!CH.C_6H_5 + 2NaNO_2.$$

Will man diese Reaktion zur Stilbendarstellung benutzen, so kann man die beiden Operationen II und III zusammenlegen, indem man das Natrium-Phenylisonitroacetonitril mit der nötigen Menge Natronlauge im Rohr einige Stunden auf 160^0 erhitzt

IV. $2C_6H_5.C = NO.ONa$ (mit CN an C) $+ 4NaOH + 2H_2O$

$$= C_6H_5.CH\!:\!CH.C_6H_5 + 2Na_2CO_3$$

$$+ 2NH_3 + 2NaNO_2.$$

Ausgehend von Äthylnitrat und Benzylcyanid kann man demnach Phenylnitromethan und Stilben in eleganter Weise darstellen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36. 1194. [1903].

Nach einigen orientierenden Versuchen von *W. Wislicenus* und *A. Endres* schien es, als ob diese Synthesen sich in anderen Fällen nicht so leicht durchführen liessen. Doch war das Material zu gering, um in dieser Richtung schon eine Entscheidung zu bringen.

Ich habe mich deshalb bemüht, eine Reihe von anderen aromatisch substituierten Acetonitrilen mit Äthylnitrat zu kondensieren und die Produkte mit Natronlauge zu spalten.

Allgemeiner Teil.

Das Ergebnis vorliegender Untersuchung ist in kurzen Zügen folgendes:

Die drei isomeren Xylole und die beiden isomeren Methylnaphtaline lassen sich in ganz gleicher Weise wie Toluol in die entsprechend substituierten Phenylnitromethane und Stilbene überführen. Die schwierigste und verlustreichste Operation ist in allen Fällen die erste — die Überführung in die Chloride bezw. Bromide

$$^{1)}\ Ar.CH_3 + Cl_2 = ArCH_2Cl + HCl$$

die nach bekannten Methoden erreicht wurde. Kochen mit Cyankaliumlösung liefert dann die Cyanide

$$ArCH_2Cl + KCN = ArCH_2CN + KCl.$$

Die Kondensation dieser Cyanide mit Äthylnitrat erfolgt meist leicht, doch sind die entstehenden Natriumverbindungen

$$\begin{array}{l} Ar.C = NO.ONa \\ \quad\ \ | \\ \quad\ CN \end{array}$$

[1]) Ar soll hier substituierte Phenyle und Naphtyle bedeuten.

oft schwierig in analysenreinen Zustand zu bringen. Die weitere Verarbeitung wird aber dadurch nicht beeinträchtigt. Man kann die Rohprodukte durch Kochen mit Natronlauge leicht in die Nitroverbindungen

$$Ar.CH_2.NO_2$$

und durch höheres Erhitzen mit demselben Reagens in die Stilbene

$$Ar.CH:CH.Ar$$

verwandeln. Die günstigste Temperatur und die beste Konzentration der Natronlauge für die letztere Spaltung war nicht immer die gleiche und musste durch besondere Versuche jedesmal festgestellt werden.

Im allgemeinen ist aber nachgewiesen, dass man auf dem in der Einleitung skizzierten Wege Arylnitro-acetonitrile, Arylnitromethane und symmetrische Stilbenderivate leicht darstellen kann.

Experimenteller Teil.

I. Kapitel (Orthoxylol).

1. Ortho-Xylylbromid.

Orthoxylol wurde nach den Angaben von *Schramm* [1]) bromiert. Eine abgewogene Menge wurde in einem Kolben intensivem Sonnenlicht ausgesetzt und dazu die einem Molekul entsprechende Menge Brom hinzutropfen gelassen. Bei der starken Beleuchtung verschwindet die Farbe des Broms sofort und es entwickelt sich Bromwasserstoff. Nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser wurde die Flüssigkeit destilliert; wobei eine ziemlich starke Zersetzung eintrat, und kein konstanter Siedepunkt erreicht wurde. Die Dämpfe des farblosen Destillates greifen die Schleimhäute der Augen ausserordentlich heftig an.

2. Orthoxylyl-Cyanid.

Dieses rohe Bromid wurde nach *Radziszewski* und *Wispek* [2]) in das Cyanid verwandelt. Man giebt

---

[1]) Ber. d. deutsch chem. Ges. 18. 1278 [1885].
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18. 1281 [1885].

eine alkoholische Lösung des Bromids langsam zu einer wässerigen heissen Cyankalium-Lösung und hält das ganze etwa 4 Stunden im Sieden. Nachdem hierauf der Alkohol abdestilliert ist, wird die Masse mit Wasser behandelt, das ausgeschiedene Öl ausgeäthert, die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers der Destillation unterworfen. Auch hier wurde das Öl ohne weitere Fraktionierung zur weiteren Synthese verwendet. Es war farblos und zeigte einen nicht unangenehmen Geruch.

3. Natriumverbindung des Ortho-Tolylisonitroacetonitrils.

$$\begin{array}{c} CH_3.C_6H_4.C{=}NO.ONa \\ | \\ CN. \end{array}$$

Eine Lösung molekularer Mengen des Ortho-Xylylcyanids und Äthylnitrat wurde zu einer alkoholischen Lösung von Natrium (1 Atom) hinzugefügt. Unter gelinder Erwärmung färbt sich die Lösung gelb, wird nach einigem Stehen rot und schliesslich dunkel schwarzrot. Nach mehrstündigem Stehen kann die sonst nur langsam erfolgende Krystallisation durch Umrühren beschleunigt werden. Die Flüssigkeit verwandelt sich in einen dicken Krystallbrei. Derselbe wird durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, und mit Äther gewaschen. Zur Reinigung kann man aus wenig heissem Alkohol, in dem die Verbindung ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisieren, oder aus der alkoholischen Lösung mit Äther fällen. Die Ausbeute ist gut.

Die weisse, undeutlich krystallinische Masse ist in Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslich. Die Lösung gibt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag. Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid schön dunkelkirschrot gefärbt.

0,1302 g Substanz gaben 16,0 ccm Stickstoff bei 19,0° und 736 mm.

$C_9H_7O_2N_2Na$	Ber. N. 14,1
	Gef. N. 13,9.

Die Substanz ist nicht sehr beständig. Das analysierte Präparat wurde nach nochmaligem Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther längere Zeit im Vakuumexsiccator gelassen. Eine neue Stickstoffbestimmung ergab einen weiteren Stickstoffverlust.

0,1823 g Substanz gaben 21,4 ccm Stickstoff bei 26° und 733 mm.

Dies entspricht 13,1 % Stickstoff.

4. Ortho-Tolylnitroacetonitril.

Säuert man die wässerige Lösung obiger Natriumverbindung bei Eiskälte an, so erhält man das o-Tolylnitroacetonitril als weissen krystallinischen Niederschlag. Es ist jedenfalls die Isonitroverbindung (die „Nitronsäure“)

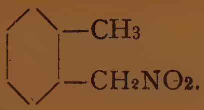
$$CH_3.C_6H_4.\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}} = NO.OH.$$

was auch schon daraus hervorgeht, dass die alkoholische Lösung des frisch gefällten Niederschlags eine intensiv kirschrothe Eisenchloridreaktion zeigt. Die Isomerisation zum ächten Nitrokörper

$$\begin{array}{c} CH_3.C_6H_4.CH.NO_2 \\ | \\ CN \end{array}$$

ist offenbar mit gleichzeitiger Zersetzung verknüpft; die weisse Masse nimmt bald ein schmutzig gelbes Aussehen an und verschmiert unter Auftreten einer roten Farbe.

5. Orthotolylnitromethan



Die Natriumverbindung des o-Tolylnitroacetonitrils wurde mit überschüssiger Natronlauge (ca. 14%) solange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wurde, was einige Stunden in Anspruch nahm. Die rote Lösung wurde unter Eiskühlung mit gekühlter verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Unter Kohlensäureentwickelung fällt ein weisser Niederschlag heraus, dessen alkoholische Lösung eine tiefdunkelrote Eisenchloridreaktion giebt, der also die Isonitroform darstellt und sich allmählich in die ölige Nitroverbindung umlagert. Zur Darstellung derselben wurde die angesäuerte Flüssigkeit ausgeäthert, der Äther verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Das hellgelbe Öl wurde nach dem von *Holleman*[1]) für Phenylnitromethan angegebenen Verfahren weiter gereinigt. Es wurde abermals in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem

[1]) Rec. d. trav. chim. 13, 406. [1894].

Filtrieren wurde hierauf der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert, das zurückgebliebene Öl eine halbe Stunde im trockenen Kohlensäurestrom auf 60° erhitzt und darnach ebenfalls im Kohlensäurestrom unter stark vermindertem Druck destilliert.

Das hellgelbe Öl siedet unter einem Druck von 23 mm bei 137—139°.

0,1542 g Substanz gaben 0,3632 g CO_2 und 0,0835 g H_2O

0,2158 g Substanz gaben 17,7 ccm Stickstoff bei 23,4° und 743 mm.

$C_8H_9O_2N$.	Ber.	C 63,6.	H. 5,9.	N 9,3
	Gef.	C 64,2	H. 6,1	N. 9,2.

Die Substanz giebt die Gabriel'sche[1]) Reaktion der Nitrokörper. Man erwärmt mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenol. Nach dem Verdünnen mit Wasser erhält man mit überschüssiger Natronlauge eine intensive bläuliche Purpurfärbung. An der Luft färbt sich die Nitroverbindung bald dunkler und beginnt nach einiger Zeit Krystalle abzuscheiden, die sich in Natronlauge nicht leicht lösen und keine Eisenreaktion geben. Eine spontane Rückumwandlung in die Enolform liegt also hier nicht vor.

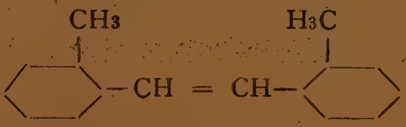
Trotz des umständlichen und bei kleineren Mengen verlustreichen Reinigungsverfahrens wurden aus 10 g des rohen Natriumtolylnitroacetonitrils 2,7 g ganz reiner Nitroverbindung erhalten, während theoretisch 7,6 g möglich sind.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1254. [1885].

Das o-Tolylnitromethan ist in kleiner Menge von *Goldberg*[1]) bereits auf anderem Wege erhalten und analysiert worden.

6. Diorthodimethylstilben.



Aus der oben beschriebenen Natriumverbindung des o-Tolylnitroacetonitrils kann man das Diorthodimethylstilben leicht darstellen. Es bedarf dazu einer starken Natronlauge, verdünntere Lösungen geben schlechte Ausbeuten.

Man erhitzt die Natriumverbindung mit der doppelt molekularen Menge mindestens 20 %iger Natronlauge etwa 8 Stunden im Rohr auf 200°. Nach dem Erkalten findet sich neben der wässerigen Mutterlauge das Stilben als krystallinisch erstarrter Kuchen vor. Die Ausbeute betrug etwa 75 % der Theorie.

Am leichtesten lässt es sich durch Umkrystallisieren aus wenig heissem Methylalkohol reinigen, den man behufs vollständiger Krystallisation schliesslich mit Eis kühlt. Das o-Tolylstilben bildet fast farblose, flache Nädelchen vom Schmelzpunkt 82,5 – 83°.

0,1068 g Substanz gaben 0,3614 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 2820. [1900].

$C_{16}H_{16}$ Ber. C 92,3 H 7,7
Gef. C 92,3 H 7,9.

In den organischen Lösungsmitteln ist das Stilben leicht löslich.

Erwärmt man die vermischten alkoholischen kaltgesättigten Lösungen von o-Dimethylstilben und Pikrinsäure, so krystallisiert beim Abkühlen eine Pikrinsäureverbindung in schönen tiefroten Nädelchen, die bei 102—103° schmelzen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{16}.\ 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

0,0907 g Substanz gaben 10,5 ccm Stickstoff bei 23,4° und 735 mm.

$C_{28}H_{22}O_{14}N_3$ Ber. N 12,6
Gef. N 12,9.

II. Kapitel (Metaxylol).

1. Metaxylylbromid.

Die Darstellung geschah nach *Schramm*[1]) wie beim Orthoderivat. Das Rohprodukt wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei aber ein ziemlich starker Verlust durch Zersetzung eintrat. Auf diese Weise wurde ein farbloses Öl von heftigem, die Augen stark reizendem Geruch erhalten. Es wurde weiter gearbeitet, ohne bis zu konstantem Siedepunkt zu fraktionieren.

2. Metaxylylcyanid.

Nach *Radziszewski* und *Wispek*[2]) wurde in eine gesättigte Lösung von Cyankalium im 80—85 %igen

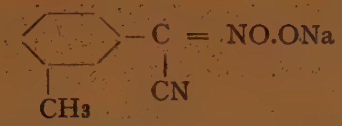
---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18. [1885].

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 1282. [1885].

Alkohol eine alkoholische Lösung von Metaxylylbromid in kleinen Portionen eingetragen und etwa 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gegossen, das ölige Cyanid ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand der Destillation unterworfen und die zwischen 205° und 245° übergehende Fraktion, deren Menge etwa die Hälfte des angewendeten Xylols ausmachte, weiter verwendet.

3. Natriumverbindung der Metatolylisonitroacetonitrils.



Molekulare Mengen von m-Xylylcyanid und Äthylnitrat wurden in reichlich Äther gelöst und zu einer alkoholischen Lösung der einem Atom entsprechenden Menge Natrium gegeben. Gelinde Erwärmung und Dunkelfärbung traten wie beim Orthoderivat ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Natriumverbindung in fester Form ab. Die Ausbeute beträgt etwa 75% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man die Substanz in gelblichweissen nicht schön ausgebildeten Krystallen.

0,1014 g Substanz gaben 0,2044 g CO_2 und 0,0365 g H_2O.

0,1135 g Substanz gaben 13,0 ccm Stickstoff bei 16° und 736 mm.

0,1685 g Substanz gaben 0,0576 g Na_2SO_4.

$C_9H_7O_2N_2Na$. Ber. C 54,6 H 3,6 N 14,2 Na 11,6
Gef. C 53,6 H 3,9 N 14,1 Na 11,1

Nach der Analyse ist die Verbindung nicht ganz rein. Eine besondere Untersuchung ergab noch eine Spur Brom, das sich wohl im aromatischen Kern befindet. In Wasser ist sie mit neutraler Reaktion löslich. Die Eisenchloridreaktion ist dunkelbraun. Die Gabriel'sche Reaktion auf Nitrokörper tritt ebenfalls ein. Es entsteht eine blaurote Färbung.

4. Silbersalz des Metatolylisonitroacetanitrils.

Die wässerige Lösung der Natriumverbindung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Silbersalz verpufft beim Erhitzen[1].

0,1514 gr Substanz gaben 0,2094 gr CO_2 und 0,0323 gr H_2O.

0,1805 gr Substanz gaben 15,7 ccm Stickstoff bei 18° und 729 mm.

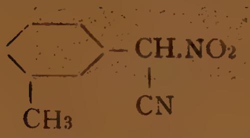
0,1552 gr Substanz gaben 0,1034 gr AgBr.

$C_9H_7O_2N_2Ag$.
Ber. C 38,2 H 2,5 N 9,9 Ag 38,1
Gef. C 37,7 H 2,4 N 9,8 Ag 38,3

---

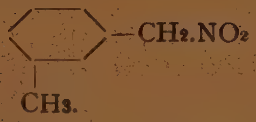
[1]) Die Silberbestimmung wurde desshalb so ausgeführt, dass die abgewogene Substanz durch Erhitzen mit Salpetersäure im Einschlussrohr zersetzt wurde. Hierbei hatte sich eine kleine, aber kaum wägbare Menge Bromsilber gebildet. Ohne Rücksicht darauf wurde das Silber als Bromid gefällt und gewogen.

5. Metatolylnitroacetonitril.



Übersäuert man bei Eiskühlung die wässerige Lösung der Natriumverbindung mit gekühlter Schwefelsäure, so fällt zunächst die Isonitroverbindung als weisser, krystallinischer Niederschlag heraus, an dem man die dunkelrotbraune Eisenchloridreaktion beobachten kann. Nach kurzer Zeit und besonders rasch beim Erwärmen verwandelt sich die Substanz in ein rotes Öl.

6. Metatolylnitromethan.



Das Metatolylnitromethan erhält man beim Kochen der Natriumverbindung mit Natronlauge. Die Darstellung der Verbindung unterscheidet sich in nichts von dem oben geschilderten Verfahren zur Gewinnung der entsprechenden Orthoverbindung. Es ist ein gelb gefärbtes Öl, das unter 19 mm Druck bei 128 – 132^0 siedet. In alkoholischer Lösung giebt es keine Eisenchloridreaktion. Die Gabriel'sche Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenol und nachherigem Versetzen mit Natronlauge führt zu einer prächtig blauen Lösung.

0,1357 g Substanz gaben 0,3192 g CO_2 und 0,0752 gr H_2O.

0,1282 g Substanz gaben 10,7 ccm Stickstoff bei 26,6° und 740 mm.

$C_8H_9O_2N$.

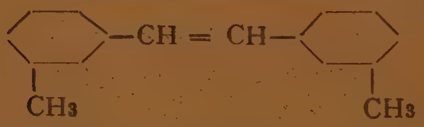
Ber. C 63,6 H 5,9 N 9,3

Gef. C 64,1 H 6,1 N 9,0.

Die Verbindung ist auch von *Heilmann*[1]) und von *Konowaloff*[2]) schon erhalten worden.

In Natronlauge löst sich das Öl langsam. Die Lösung giebt beim Übersäuern einen weissen krystallinischen Niederschlag: die Isonitroverbindung, die sich aber bald wieder in das Öl verwandelt. Die Eisenchloridreaktion des frischen Niederschlags ist dunkelrot.

7. Dimetadimethylstilben.



Die Natriumverbindung des m-Tolylnitroacetonitrils wurde mit 10%iger Natronlauge (2 Molekule) acht Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten findet man das Dimetadimethylstilben als erstarrten Krystallkuchen. Die Ausbeute beträgt nahe an 90% der Theorie. Die Substanz wurde im Vakuum destilliert und aus sehr wenig heissem Methylalkohol umkrystallisiert, indem die Ausscheidung durch Einstellen in eine Kältemischung

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23. 3164 [1890].

2) Chem. Centr.-Blatt 1899. I. 1238.

vervollständigt wurde. Trotz mehrfacher Wiederholung dieser Operation sind keine deutlich ausgebildeten Krystalle und kein völlig analysenreines Präparat zu erhalten, und auch wasserhaltiger Alkohol als Krystallisationsmittel liefert nicht viel bessere Resultate. In allen anderen organischen Medien ist das Stilben ungemein leicht löslich.

0,1136 g Substanz gaben 0,3794 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

0,1181 g Substanz gaben 0,3957 g CO_2 und 0,0847 g H_2O.

$C_{16}H_{16}$.	Ber.	C 92,3	N 7,7
	Gef.	C 91,1	N 7,8
		C 91,4	N 8,0

Die Pikrinsäureverbindung scheidet sich nach dem Aufkochen der alkoholischen Lösung als dunkelrote Masse aus und kann aus wenig Äthylalkohol umkrystallisiert werden. Sie bildet dann undeutliche Krystalle vom Schmelzpunkt 96,5—97,5 ^{0}. Nach der Stickstoffbestimmung müsste ihr die Formel $C_{16}H_{16} + C_6N_2(NO_2)_3OH$ zukommen.

0,1618 g Substanz gaben 14,1 ccm Stickstoff bei 23,6 ^{0} und 738 mm.

$C_{22}H_{10}O_7N_3$.	Ber.	N 9,6
	Gef.	N 9,7

III. Kapitel (Paraxylol).

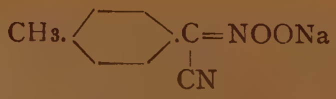
1. Paraxylylbromid.

Nach *Schramm*[1]) kann man Paraxylylbromid durch Einwirkung von Brom auf Paraxylol im Sonnenlicht darstellen. Meine Versuche gaben insofern kein günstiges Resultat, als immer beträchtliche Mengen von Paraxylylenbromid $C_6H_4.(CH_2Br)_2$ mitentstanden. Beim Lösen des Reaktionsprodukts in wenig Alkohol und Abkühlen schied sich das Letztere grösstenteils aus. Der Schmelzpunkt dieser Krystallisationen schwankte zwischen 128^0 und 138^0 während für p-Xylylenbromid $143{,}5^0$ angegeben ist. Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde dann zur Überführung in das

2. Paraxylylcyanid

mit Cyankaliumlösung gekocht, Das letztere wurde nach einmaliger Destillation mit Äthylnitrat kondensiert.

3. Natrium paratolylisonitroacetonitril.



Die Natriumverbindung schlägt sich nieder, wenn man die ätherische Lösung von Paraxylylcyanid und Äthylnitrat zu der alkoholischen Natriumäthylatlösung hinzufügt. Sie bildet nach dem Absaugen der braunen Mutterlauge eine gelblich weisse

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18. 1276 [1885].

Masse, die eine blaue Farbreaktion mit Phenol, konzentrierter Schwefelsäure und hierauf Natronlauge gibt. (Gabriel's Reaktion).

4. Paratolylnitromethan.

Die Natriumverbindung wurde wie gewöhnlich mit Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung gekocht. Beim Ansäuern nach dem Erkalten fiel ein weisser Niederschlag heraus, der eine dunkelbraunrote Eisenchloridreaktion zeigte, mithin die Isonitroverbindung war.

Nach dem Ausäthern und Abdunsten des Äthers wurde ein hellgelbes Öl erhalten, welches nicht völlig rein dargestellt werden konnte. Die Fraktion, welche unter 28 mm Druck zwischen 130 und 139^0 überging, setzte nach einiger Zeit farblose Krystalle ab. Das von dieser Ausscheidung abfiltrierte Öl, welches die Gabriel'sche Reaktion zeigte (auf Zusatz von Natronlauge erst rot dann blau) wurde analysiert.

0,1329 gr Substanz gaben 0,3168 gr CO_2 und 0,0749 gr H_2O.

0,2044 gr Substanz gaben 16,1 ccm Stickstoff bei 21,2^0 und 733 mm.

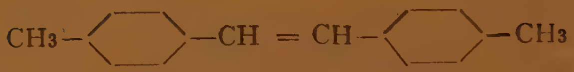
$C_8H_9O_2N$.	Ber.	C 63,6	H 5,9	N 9,3
	Gef.	C 65,0	H 6,3	N 8,8.

Die Substanz ist auch von *Konowaloff*[1]) kurz beschrieben worden, der sie aus p-Xylol und Salpetersäure erhielt.

---

1) Centralbl. 1899 I. 1238.

5. Diparadimethylstilben.



Die Bildung dieses Stilbenderivates aus dem Natrium-paratolylisonitroacetonitril erfolgt leicht und glatt schon mit 10%iger Natronlauge, wenn man etwa einen Arbeitstag auf 180—200° im Rohr erhitzt. Aus Alkohol krystallisiert es in schönen glänzenden Krystallen, die bei 179,5° schmelzen, in Äther und Schwefelkohlenstoff leicht, in kaltem Alkohol schwerer löslich sind. Die Substanz bildet sich auch auf verschiedenen anderen Wegen leicht, wie aus der Literatur[1]) hervorgeht.

0,1734 gr Substanz gaben 0,5829 gr CO_2 und 0,1208 gr H_2O.

0,1126 gr Substanz gaben 0,3795 gr CO_2 und 0,0817 gr H_2O.

$C_{16}H_{16}$.	Ber.	C 92,3	N 7,7
	Gef.	C 91,7	N 7,7
		C 91,9	N 8,1

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6. 1504 [1873] 18. 1948 [1885]
J. pr. [Z]. 39. 299.
J. pr. [Z]. 47. 46.
Annalen 279. 337.
Bull. de soc. chim. de Paris [3]. 17. 368.

IV. Kapitel (α Methylnaphtalin).

I. α-Naphtylmethylchlorid.

Als Ausgangsmaterial diente α Methylnaphtalin von der Aktiengesellschaft für Teer- und Erdöl-industrie, Berlin. Um dasselbe in α-Naphtylmethylchlorid zu verwandeln, wurde zuerst nach der Vorschrift von *Scherler* [1]) chloriert. Indessen geht schon aus jener Mitteilung hervor, dass die Reaktion wenig glatt verläuft und sehr leicht schwarze, harzige chlorreiche Produkte entstehen. Nach meiner Erfahrung, die durch vielfach abgeänderte Versuche erreicht wurde, ist es am besten, bei 250^0 mit Hülfe eines sehr raschen Chlorstroms zu chlorieren, die Chlorierung aber zu unterbrechen, ehe die Gewichtszunahme die berechnete Grösse erreicht hat.

Bei einem Versuch wurde nur die Hälfte der berechneten Gewichtszunahme abgewartet.[2]) Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes ergab etwa 60% unverändertes α-Methylnaphtalin zurück. An Chlorid konnte 30% des Ausgangsmaterials durch fraktionierte Destillation gewonnen werden. Der Rest bestand aus dunkel gefärbten Rückständen, aus welchen ein gelbes dickflüssiges Öl in geringerer Menge abdestilliert werden konnte.

Das gewonnene Chlorid zeigte den Siedepunkt $148—153^0$ bei 15 mm und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

---

[1]) Ber. **24** 3929. [1891].

[2]) Dies stimmt mit einem Verfahren überein, für welches L. Marckwald ein Patent erhalten hat.

0,1936 g Substanz gaben 0,1513 g AgCl
0,1671 g Substanz gaben 0,1452 g AgCl.

$C_{11}H_9Cl$. Ber. Cl. 20,1
Gef. Cl. 19,3. 21,5.

α-Naphtylmethylcyanid.

Zur Umwandlung in das Cyanid[1]) wurde das Chlorid in möglichst wenig 96 %igem Alkohol gelöst und mehrere Stunden mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Cyankalium auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Danach wurde mit Wasser und Äther geschüttelt und aus der ätherischen Lösung das Cyanid durch Abdunsten isoliert. Durch Fraktionieren im Vakuum wurde es als (etwas gelb gefärbtes) Öl erhalten, das bei 15 mm den Siedepunkt 183—187°, bei 18 mm Druck 191—194° zeigte. In einer Kältemischung erstarrte es nicht. Die Ausbeute betrug etwa 40 % des angewendeten Chlorids.

Die Substanz konnte nur in annähernd reinem Zustand gewonnen werden.

Analyse: 0,1671 g Substanz gaben 10,9 ccm Stickstoff bei 740 mm und 14,7°.

$C_{12}H_9N$. Ber. N. 8,4
Gef. N. 7,6.

[1]) Boessneck Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 642.

3. Natrium α naphtyl-isonitroacetonitril.

$$C_{10}H_7.C = NO.ONa \atop \phantom{C_{10}H_7.}\!\!|\!\! \atop CN \quad + H_2O$$

Zur Einfügung der Nitrogruppe wurde nach den Angaben von *W. Wislicenus* und *A. Endres*[1]) verfahren. Molekulare Mengen des Cyanids und von Äthylnitrat werden zusammen in eine alkoholische Lösung von Natrium (der einem Atom entsprechenden Menge) eingetragen. Die Lösung erwärmt und färbt sich etwas und nach 24 stündigem Stehen scheidet sich die weisse krystallinische Verbindung ab. Aus der Mutterlauge kann man durch ausfällen mit Äther noch mehr davon gewinnen.

Die wässerige Lösung dieses Salzes reagiert neutral. Mit Eisenchlorid entsteht eine starke rote Färbung. Aus absolutem Alkohol kann es umkrystallisiert werden. Die Analysen gaben folgende Resultate.

I. 0,1499 g Substanz gaben 15,1 ccm Stickstoff bei 733 mm und 18,3°.

II. 0,1394 g Substanz gaben 14,3 ccm Stickstoff bei 734 mm und 19,2°.

III. 0,1155 g Substanz gaben 12,3 ccm Stickstoff bei 738 mm und 23,2°.

IV. 0,1927 g Substanz gaben 19,3 ccm Stickstoff bei 737 mm und 18°.

V. 0,1448 g Substanz gaben 0,3030 g CO_2 und 0,0481 g H_2O.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1755. [1902].

VI. 0,6370 g Substanz gaben 0,1681 g Na_2SO_4.
VII. 0,2887 g Substanz gaben 0,0772 g Na_2SO_4.

In Prozenten:

$C_{12}H_9O_3N_2Na$.	Ber. C. 57,1	H. 3,6	N 11,1	Na 9,1
	Gef. C. 57,1	H. 3,7	N 11,4	Na 8,6
			11,6	Na 8,7
			11,9	
			11,4	
		Mittel	11,6.	

Für die erwartete Formel

$$C_{10}H_7.C\begin{cases} NO.ONa \\ CN \end{cases}$$

berechnen sich

C 61,5. H. 3,0. N. 11,9. Na. 9,8.

Wie ersichtlich stimmen die Zahlen zu einer um H_2O vermehrten Formel. Dieses Wasser scheint kein Krystallwasser zu sein, denn die Substanz verliert im Vakuumexsiccator nicht an Gewicht. Um die Frage zu entscheiden ob die Substanz bei dem wiederholten Umkrystallisieren — vielleicht beim Filtrieren — Wasser aufgenommen habe, wurde die Natriumbestimmung No. VII, mit einer nur einmal rasch krystallisierten Substanzprobe ausgeführt. Sie hat aber das gleiche Ergebnis gehabt. Man könnte daher wohl an die Formel

$$C_{10}H_7.C\begin{cases} NO.ONa \\ CONH_2 \end{cases}$$

denken, d. h. an die Umwandlung der Nitril- in die Säureamidgruppe. Da die entsprechende β-Naphtalin-

verbindung, welche aus krystallisiertem und somit reinem Material hergestellt werden kann, stimmende Zahlen giebt, kann die Abweichung im vorliegenden Falle auch an einer Verunreinigung liegen. Die Frage muss aber vorläufig als unentschieden betrachtet werden. Mit Phenol, konzentrierter Schwefelsäure und hierauf Natronlauge giebt die Substanz eine malachitgrüne Farbe.

Das Silbersalz wird aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes als ein gelber Niederschlag erhalten, welcher beim Erhitzen verpufft.

Säuert man die wässerige Lösung des Natriumsalzes in der Kälte an, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der sich in den organischen Lösungsmitteln leicht löst. Die alkoholische Lösung der frisch gefällten Substanz zeigt eine rote Eisenchloridreaktion. Beim Stehen derselben oder beim Kochen ihrer Lösungen bildet sich ein rotes Harz.

4. α-Naphtylnitroacetamid.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7.CH.NO_2 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad CONH_2 \end{array}$$

Als die Natriumverbindung mit verdünnter Natronlauge gekocht wurde, entwickelte sich etwas Ammoniak. Beim Ansäuren der kalten alkoholischen Lösung fiel ein weisser Niederschlag aus der in frischem Zustand eine schmutzig violette Eisenchloridreaktion zeigte. Er wurde abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält so farblose schöne stumpfe Krystallnadeln, die unter

geringer Zersetzung bei 155—156° schmolzen. Eisenchloridreaktion ist jetzt nicht mehr wahrnehmbar, die Isonitroform ist also in den ächten Nitrokörper übergegangen. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie.

0,1309 g Substanz gaben 0,2996 g CO_2 und 0,0594 g HgO.

0,1332 g Substanz gaben 14,8 ccm Stickstoff bei 27,7° und 738 mm.

$C_{12}H_{10}O_3N_2$	Ber. C 62,6.	H. 4,3.	N. 12,2
	Gef. C 62,4	5,0.	12,3.

Nach dieser Analyse kann man den Körper als das Acetamid auffassen und da die Natriumverbindung, wie oben erwähnt, sich von derselben Formel ableitet, so könnte man auf die Vermutung kommen, dass schon die oben beschriebene Natriumverbindung eine Säureamidgruppe enthielte, worauf die Analyse stimmen würde. Dagegen spricht aber, dass beim Ansäuern derselben ein unbeständiger, in rote harzige Massen übergehender Niederschlag ausfällt, der sich wie die anderen Nitroacetonitrile verhält. Offenbar verwandelt die Natriumverbindung beim Kochen die Nitril- in eine Säure-Amidgruppe. In der Tat enwickelt die Substanz beim Kochen mit stärkerer (etwa 24%iger) Natronlauge noch einmal Ammoniak.

α-Naphtylnitromethan.

$C_{10}H_7.CH_2NO_2$.

Beim Kochen mit einer konzentrierteren Lauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung er-

hält man eine Lösung, die kalt angesäuert, einen grauweissen Niederschlag abscheidet. Durch die intensiv braune Eisenchloridreaktion erweist er sich als Isonitrokörper, lagert sich aber beim Trocknen in die Eisen nicht färbende wahre Nitroverbindung um. Aus Petroläther krystallisiert die Substanz in sternförmig gruppierten Nädelchen von etwas gelblichbrauner Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 72—73°.

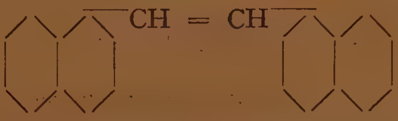
0,1720 g Substanz gaben 0,4454 g CO_2 und 0,0810 g H_2O.

0,2141 g Substanz gaben 14,5 ccm Stickstoff bei 28° und 735 mm.

$C_{11}H_9O_2N$. Ber. C 70,6 H. 4,8 N 7,5
Gef. C 70,6 H. 5,2 N 7,4.

In Aceton, Benzol, Alkohol ist die Substanz leicht löslich.

6. α-Dinaphtostilben.



Die oben beschriebene Natriumverbindung des α-Naphtylnitroacetamids wurde mit der berechneten Menge (2 Mol.) Natronlauge von 10% 10 Stunden lang im Rohr erhitzt. Die günstigste Temperatur liegt bei etwa 150—160°.

$$2\, C_{10}H_7.C\begin{cases} CN \\ NO.ONa \end{cases} + 4\, NaOH = C_{10}H_7.\ CH = CH.C_{10}H_7$$
$$+ 2\, Na_2CO_3 + 2\, NaNO_2 + 2\, NH_3.$$

Die Röhren enthielten einen bräunlichen Krystallkuchen und eine wässerige Flüssigkeit, in welcher Ammoniak, Natriumnitrit- und Natriumcarbonat enthalten war. Der erstere wurde nun in Alkohol mit etwas Tierkohle heiss gelöst; die abfiltrierte Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz; beim Abkühlen krystallisiert das α-Dinaphtostilben in gelblichen gespitzten Nädelchen, aus. Der Schmelzpunkt wurde zu 158,6—159^0 gefunden. *Elbs*[1]) hatte für das von ihm aus Di-α-Naphtyltrichloräthan dargestellte α-Dinaphtostilben den Schmelzpunkt 161^0 gefunden.

Abgesehen von dieser kleinen Differenz, zeigte sich völlige Übereinstimmung mit den Angaben von *Elbs*.

Analyse: 0,1268 g Substanz gaben 0,4384 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.

$C_{22}H_{16}$.	Ber. C. 94,2	H. 5,8
	Gef. C. 94,3	H. 5,6.

In Schwefelkohlenstoff wird Brom leicht addiert.

V. Kapitel. (β-Methylnaphtalin).

I. β-Naphtylmethylchlorid.

Das β-Methylnaphtalin wurde in gleicher Weise chloriert, wie die α-Verbindung. Es ist bereits von *K. E. Schulze*[2]) und von *Scherler*[3]) dargestellt worden. Hieraus lässt sich nach der Vorschrift von *O. Blank*[4]) das

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **47**, 56 [1893].
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1529. [1884].
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 3928. [1891].
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2373. [1896].

2. β-Naphtylacetonitril

leicht gewinnen. Zur Reinigung wurde es nach dem Abdampfen des Alkohols it Wasserdampf destilliert und die nun weisse, flockig ausgeschiedene Masse aus Ligroin und Alkohol umkrystallisiert. Da *Blank* keine Stickstoffbestimmung anführt, wurde es vollständig analysiert.

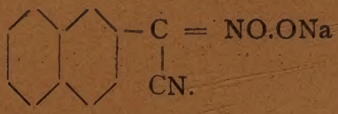
0,1312 g Substanz gaben 0,4128 g CO_2 und 0,0629 g H_2O.

0,2127 g Substanz gaben 16,4 ccm Stickstoff bei 19,4° und 732 mm.

$C_{12}H_9N$. Ber. C. 86,2	H. 5,4.	N. 8,4	
Gef. B. 85,8	H. 5,4.	N. 8,7.	

Aus der alkalisch reagierenden Mutterlauge wurde beim Ansäuren und Ausäthern noch eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von β-Naphtylessigsäure (Schmelzpunkt 137—138°) erhalten, welche von *Blank* (a. a. o.) bereits beschrieben worden ist.

3. Natrium β-Naphtylisonitroacetonitril.



Zur Einfügung der Nitrogruppe wurde das Cyanid in Äther oder in dem besser lösenden Benzol unter Zusatz der berechneten Menge Äthylnitrat aufgelöst und diese Flüssigkeit zu einer alkoholischen Natriumäthylatlösung (1 At Na.) hinzugegeben. Das Gemisch färbt sich dunkelrot und nach kurzer Zeit beginnen sich weisse Kryställchen auszuscheiden, welche aus der Natriumverbindung des β-Naphtylnitroacetonitrils

bestehen. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert ist die Substanz rein.

0,1172 g Substanz gaben 0,2624 g CO_2 und 0,0329 g H_2O.

0,1084 g Substanz gaben 11,7 cmm N_2 bei 17,2^0 und 740 mm.

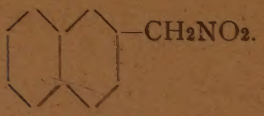
0,1559 g Substanz gaben 0,0467 g Na_2SO_4.

$C_{12}H_7O_2N_2Na$.

Ber.	C. 61,5.	H. 3,0.	N. 12,0.	Na 9,8
Gef.	C. 61,1.	H. 3,1.	N. 12,4.	Na 9,7.

Das weisse Salz färbt sich beim Stehen gelb. Die Lösung reagiert neutral. Mit Silbernitrat entsteht eine gelbliche Fällung. Eisenchlorid erzeugt eine unrein grünbraune Färbung. Säuert man die neutrale Lösung in der Kälte an, so erhält man das β-Naphtylnitroacetonitril als weissen krystallinischen Niederschlag, der in Äther leicht löslich ist. Die alkoholische Lösung derselben giebt eine braune Färbung mit Eisenchlorid. Die Natriumverbindung, mit Phenol und konzentrierter H_2SO_4 erwärmt, giebt auf Zusatz von Natronlauge eine hellgrüne Färbung.

4. β-Naphtylnitromethan.



Die Natriumverbindung wurde mit verdünnter Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht und kalt mit Schwefelsäure an-

gesäuert. Der weisse Niederschlag giebt frisch eine olivbraune Eisenchloridreaktion, die er schon während des Trocknens im Exsiccator verliert. In allen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz leicht löslich, sodass als Reinigungsverfahren vorgezogen wurde nochmal in Natriumäthylat-Lösung zu lösen und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ansäuren zu fällen. Der Körper schmilzt dann unscharf zwischen 66 und 72°, bei 74° beginnt eine Gasentwickelung. Die Ausbeute ist sehr gut. (90 % der Theorie).

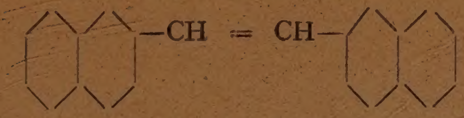
0,1772 g Substanz gaben 0,4582 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.

0,2197 g Substanz gaben 14,9 ccm N_2 bei 25,6° und 736 mm.

$C_{11}H_9O_2N$.	Ber. C 70,6.	H. 4,8.	N 7,5
	Gef. C 70,5	H. 5,0	N 7,5.

Erwärmt man die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenol so färbt sich die Mischung dunkel grün-blau. Beim verdünnen mit Wasser wird die Farbe rot, mit Natronlauge dunkelblau.

5. β-Dinaphtostilben.



Das Natriumsalz des β-Naphtylisonitroacetonitrils wurde mit der berechneten Menge (2 Mol.) 10 %iger Natronlauge 8 Stunden im Rohr auf 180—200° erhitzt. Bei 150° bleibt die Synthese unvollständig. Die als erstarrter krystallinischer Kuchen im Rohr vor-

gefundene Masse, wurde aus Benzol umkrystallisiert und so in Form farbloser Blättchen von rhombischen Umriss ∠̄7 erhalten, welche bei 254—255° schmelzen. Ausbeute ca. 60 %.

Analyse: 0,1715 g Substanz gaben 0,5930 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.

$C_{22}H_{16}$	Ber. C 94,2	N. 5,8
	Gef. C 94,3	N. 5,9.

Das β-Dinaphtastilben ist in heissem Benzol, Toluol, Eisessig leicht, in der Kälte hier wie in den anderen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösungen in Benzol und Toluol zeigen eine schöne veilchenblaue Fluorescenz. Ein schwacher Naphtalingeruch scheint auch der reinen Substanz eigen zu sein.

Die in roten Nadeln krystallisierende Pikrinsäureverbindung schmilzt unter weitgehender Zersetzung bei 209°.